Untersuchungen über Pentafluorphenylverbindungen des Phosphors

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

von

Diplom-Chemiker
Manfred Fild
aus Baden-Baden

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544307_0021

Untersuchungen über Pentafluorphenylverbindungen des Phosphors

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

von

Diplom-Chemiker
Manfred Fild
aus Baden-Baden

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 10.11.1966

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser in der Zeit von April 1964 bis Juli 1966 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. O. Glemser,

danke ich für seine wertvollen Anregungen und die großzügige Betreuung und Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. A. Müller für wertvolle Diskussionen sowie Herrn Dr. H. C. Marsmann für die Aufnahmen der Kernresonanzspektren.

Inhalt:

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Darstellung der Pentafluorphenylphosphorhalogenide	2
III.	Darstellung von Pentafluorphenylphosphinen	4
	1. Primäre und sekundäre Hydride	4
	2. Tertiäre Phosphine	6
	3. Biphosphine	8
IV.	Reaktionen der Phosphine	9
	1. Basizität und Nukleophilität	9
	2. Oxydation zu Phosphinoxyden	11
	3. Reaktionen mit Halogenen	13
V.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	14
	1. Verbindungen des Typs $C_6F_5PX_2$	15
	2. Phosphine	23
	3. Tertiäre Phosphinoxyde	27
VI.	Kernresonanzspektren	31
VII.	Experimenteller Teil	40
	1. Phosphine und Biphosphine	41
	2. Reaktionen der Verbindungen	46
	3. Ausführung von Messungen	48
VIII.	Zusammenfassung	49
	Literaturverzeichnis	50
	Anhang: Infrarotspektren	54

I. Einleitung

Die Chemie der Organometall- und nichtmetallverbindungen hat in den letzten Jahren einen außerordentlichen Aufschwung erfahren. Wachsendes wirtschaftliches Interesse hat eingehende Untersuchungen an den Elementen Silicium, Zinn und Phosphor angeregt. Alkyl- und Arylverbindungen sowie Ester und Thioester des Phosphors finden als Insektizide allgemein Anwendung.

Die Einführung von Fluor und Perfluoralkylgruppen gab der anorganischen Phosphorchemie neue Impulse. In jüngster Zeit hat sich nun durch die Darstellung perfluorierter Aromaten und ihrer Derivate eine weitere Entwicklung angebahnt. Die Substitution mit dem Pentafluorphenylrest in Metall- und Nichtmetallverbindungen ergänzt in zunehmendem Maße die Perfluoralkylchemie.

Im Aufbau vollkommen denen ihrer Wasserstoffanaloga gleich, berechtigt die Variation bei der Darstellung und das unterschiedliche Verhalten die Perfluororganoverbindungen der Elemente als eigenständiges Gebiet zu betrachten.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Synthese einiger Perfluorarylphosphorverbindungen zu beschreiben, ihr Verhalten durch Reaktionen und physikalische Messungen zu kennzeichnen, und im Vergleich mit entsprechenden Wasserstoffanaloga abweichende Eigenschaften aufzuzeigen.

II. Darstellung von Pentafluorphenylphosphorhalogeniden.

Die Einführung der Pentafluorphenylgruppe in Metall- und Nichtmetallverbindungen durch die Grignardreaktion hat es in jüngster Zeit ermöglicht, zahlreiche Derivate zu synthetisieren.
In der V. Hauptgruppe führt die Umsetzung der Trihalogenide des Phosphors, Arsens und Antimons mit überschüssigem Grignard bei vollständiger Substitution zu den Tris(pentafluorphenyl)verbindungen[1,2].
Bei weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß eine schrittweise Einführung des C_6F_5-Restes am Phosphor wie auch beim Arsen möglich ist.

Setzt man Pentafluorbrombenzol mit Magnesium in Diäthyläther in Gegenwart einer Spur Jod um, so gelangt man zum Pentafluorphenylmagnesiumbromid[3].

$$C_6F_5Br + Mg \longrightarrow C_6F_5MgBr \qquad (1)$$

Diese Grignardlösung läßt man unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von Phosphortrichlorid in Äther zwischen -20°C und Raumtemperatur zutropfen. Beträgt das molare Verhältnis Grignard zu PCl_3 1:1, erhält man ein Gemisch von Pentafluorphenylphosphorhalogeniden, in dem Monosubstitution überwiegt, vor allem aber Bromide auftreten.

$$(2) \quad PCl_3 + C_6F_5MgBr \longrightarrow C_6F_5PCl_2,\ C_6F_5PClBr,\ C_6F_5PBr_2$$

Als Nebenprodukte lassen sich höhersiedende Anteile der Zusammensetzung $(C_6F_5)_2PX$ abtrennen und im festen Rückstand $(C_6F_5)_3P$ isolieren.
Beim molarem Umsatz von Grignard-Lösung zu PCl_3 wie 2:1 gelangt man vorzugsweise zu disubstituierten Produkten (Gleichung 3) neben

Anteilen von $C_6F_5PX_2$ und ebenfalls festem $(C_6F_5)_3P$.

(3) $PCl_3 + 2\ C_6F_5MgBr \longrightarrow (C_6F_5)PCl,\ (C_6F_5)_2PBr$

Die in beiden Reaktionen auftretenden Nebenprodukte entstehen durch lokale Konzentrationsänderungen.

Die von Tesi et al.[4] gleichzeitig gemachten Beobachtungen weichen in der Weise von den oben beschriebenen Reaktionen ab, als von den Autoren nur die Entstehung der Chloride angegeben wird, während wir hauptsächlich die Bromide erhalten.
Neben der Substitution am Phosphor läuft zusätzlich ein Chlor-Brom Austausch ab. Bei der Einführung der C_6F_5-Gruppe scheint die Phosphor-Chlor-Bindung geschwächt zu werden und deshalb ein nahezu vollständiger Austausch in der Lösung rasch zu verlaufen. Auch die Änderung von Reaktionstemperatur und Tropfgeschwindigkeit des zugegebenen Grignardreagenz ergab kein anderes Ergebnis.

In gleicher Weise läßt sich aus dem Phenyldichlorphosphin $C_6H_5PCl_2$ ein Phenyl(pentafluorphenyl)phosphorhalogenid gewinnen, welches ebenfalls vorzugsweise Bromid enthält.

(4) $C_6H_5PCl_2 + C_6F_5MgBr \longrightarrow C_6H_5(C_6F_5)PCl,\ C_6H_5(C_6F_5)PBr$

Hierbei tritt neben unumgesetzten $C_6H_5PCl_2$ ein tertiäres Phosphin auf, $C_6H_5(C_6F_5)_2P$.
Die destillativ schwer zu trennenden disubstituierten Chloride $(C_6F_5)_2PCl$ und $C_6H_5(C_6F_5)PCl$ wurden auf andere Weise hergestellt[5].

Die Darstellung der Halogenide ist in der Phosphorchemie insoweit ein Novum, als die schrittweise Substitution durch eine Grignardreaktion bei den entsprechenden Wasserstoffanaloga meistens neben unumgesetzter Ausgangsverbindung nur vollständig substituierte Produkte ergibt.

Tabelle 1

Verbindung	Sdp. [°C/mm]
$C_6F_5PCl_2$	72 - 74/21
$C_6F_5PBr_2$	64 - 65/0.6
$(C_6F_5)_2PCl$	98 - 100/0.6
$(C_6F_5)_2PBr$	135/3.3
$(C_6F_5)C_6H_5PCl$	104/0.6
$(C_6F_5)C_6H_5PBr$	145/3.3

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Derivate sind auf Grund der großen Reaktionsfähigkeit der Phosphor-Halogen-Bindung Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen.

III. Darstellung von Pentafluorphenylphosphinen

1. Primäre und sekundäre Phosphine

Bis 1950 gab es keine allgemeingültige Reduktionsmethode zur Darstellung von Phosphinen aus den entsprechenden Phosphorhalogeniden. Erst die Einführung des Lithiumaluminiumhydrids als Reduktionsmittel ermöglichte es, Hydride in guten Ausbeuten auf bequeme Weise herzustellen.
Die Reduktion wird in inerten Lösungsmitteln wie zum Beispiel Äther und Benzol durchgeführt und läuft nach Gleichung (5) und (6) ab.

(5) $2\ RPX_2 + LiAlH_4 \longrightarrow 2\ RPH_2 + LiAlX_4$

(6) $4\ R_2PX + LiAlH_4 \longrightarrow 4\ R_2PH + LiAlX_4$

Diese Art der Reaktion ließ sich auch auf die Pentafluorphenyl-phosphorhalogenide anwenden, wobei in 60 bis 80 %iger Ausbeute die in der Tabelle 2 angegebenen Hydride erhalten wurden.

Tabelle 2

Verbindung	Smp. [°C]	Sdp. [°C/mm]
$C_6F_5PH_2$		37/16
$(C_6F_5)_2PH$	52	104/0.8
$(C_6F_5)C_6H_5PH$		87/0.5

Interessant ist es darauf hinzuweisen, daß die Trifluormethyl-phosphorhalogenide durch $LiAlH_4$ nur in geringen Mengen zu den Hydriden umgesetzt werden können, also die C_6F_5-substituierten Halogenide gegenüber Reduktion mehr den Wasserstoffanaloga gleichen.

Eine andere Methode zur Synthese von $(C_6F_5)_2PH$ besteht in der Reaktion von $(C_6F_5)_2PBr$ mit Lithium in Tetrahydrofuran. Die Lösung wird nach kurzem Erwärmen mit gasformigem HCl behandelt und ergibt nach dem Aufarbeiten in geringen Ausbeuten das sekundäre Phosphin.
Die Bildung des Hydrids läßt sich mit einer Lithium-Phosphorverbindung als Zwischenprodukt erklären.

(7) $(C_6F_5)_2PBr + 2\ Li \longrightarrow (C_6F_5)_2PLi + LiBr$

(8) $(C_6F_5)_2PLi + HCl \longrightarrow (C_6F_5)_2PH + LiCl$

Alle Hydride sind gegenüber Luftsauerstoff unempfindlich und lösen sich in organischen Lösungsmitteln sehr gut.

2. Tertiäre Phosphine

Seit der schon klassisch gewordenen Monographie Kosolapoffs[6] sind zahlreiche neue Phosphine dargestellt worden. Während bis 1950 hauptsächlich die Grignardreaktion und nur selten andere Metallorganyle als Reaktionspartner eingesetzt wurden, sind insbesondere seit diesem Zeitpunkt neue Methoden entwickelt[7].
Die Darstellung der Pentafluorphenylphosphine wurde durch die Grignardreaktion eingeleitet, so daß diese hier zuerst diskutiert werden soll.

Grignardreaktion

Als Ausgangsmaterial dienten Phosphortrichlorid, sowie Phosphordi- und monohalogenide des Typs $RPCl_2$ und R_2PCl, wobei der Rest R für Alkyl- oder Arylgruppen steht.
Diese Halogenide wurden mit dem obengenannten Pentafluorphenylmagnesiumbromid im Überschuß in Äther umgesetzt. Der Substitutionsprozeß wird nach Addition der Grignardverbindung durch Erwärmen unter Rückfluß vervollständigt. Die Isolierung der gemäß Gleichung (9) erhaltenen Phosphine

$$(9)\quad n\ C_6F_5MgBr + R_{3-n}PCl_n \longrightarrow R_{3-n}P(C_6F_5)_n + n\ MgBrCl$$

gelingt durch Hydrolyse des Reaktionsgutes und Destillation im Vakuum beziehungsweise Kristallisation oder Sublimation. Die oftmals präparativ schwer herstellbaren Ausgangsverbindungen $R_{3-n}PCl_n$ konnten durch die in Kapitel II beschriebenen Pentafluorphenylphosphorhalogenide ersetzt werden. Ihr Umsatz mit Grignardreagentien des Typs RMgX, mit R = Alkyl oder Aryl geht aus Gleichung (10) hervor.

$$(10)\quad n\ RMgX + (C_6F_5)_{3-n}PX_n \longrightarrow (C_6F_5)_{3-n}PR_n + n\ MgX_2$$

Die dargestellten Phosphine sind in der Tabelle 3 verzeichnet.

Tabelle 3

Tertiäre Phosphine

Verbindung	Smp. [°C]	Sdp. [°C/mm]
$C_6F_5P(CH_3)_2$		47 - 48/0.4
$C_6F_5P(C_2H_5)_2$		99/14
$C_6F_5P(C_6H_5)_2$	70	
$(C_6F_5)_2PCH_3$		92 - 94/0.4
$(C_6F_5)_2PC_2H_5$		105 - 107/0.4
$(C_6F_5)_2PC_6H_5$	69 - 70	
$(C_6F_5)_3P$	117	

Alkaliorganische Verbindungen

Die Phosphine wurden ebenfalls aus Reaktionen mit alkaliorganischen Reagentien dargestellt. Sowohl Pentafluorphenyllithium, welches durch eine Austauschreaktion von C_6F_5Br mit Lithiumbutyl zugänglich ist, wie auch Alkyl und Aryl-Verbindungen wurden verwendet. Um die Reaktion ruhiger ablaufen zu lassen, wurde meistens bei Temperaturen um -50°C gearbeitet und nach vollständiger Zugabe des Metallorganyls auf Raumtemperatur erwärmt. Für die Isolierung gilt das gleiche wie für die Grignard-Reaktion.

Neben der Bildung von Phosphinen konnten andere Produkte wechselnder Zusammensetzung nachgewiesen werden, welche meist öliger oder kautschukartiger Natur waren. Diese Substanzen enthielten alle Phosphor und C_6F_5-Gruppierungen wie Analysen und IR-Spektren ergaben.

Eine mögliche Interpretation für den Ablauf der Reaktion besteht darin, daß eine zusätzliche Abspaltung von paraständigem Fluor am Ring durch überschüssigen Grignard eingeleitet wird und somit höhermolekulare Verknüpfungen eintreten.

Reduktion fünfwertiger Phosphorverbindungen

Hier wurden zwei Reaktionen für die Darstellung von $(C_6F_5)_3P$ studiert.
Versuche zur Synthese von $(C_6F_5)_3PS$ ausgehend von $PSCl_3$ und C_6F_5MgBr führten nicht in die gewünschte Richtung, sondern ergaben in 30 %iger Ausbeute das perfluorierte Phosphin. Durch die Anwendung von überschüssigem Pentafluorphenylmagnesiumbromid wurde entstandenes Sulfid sofort entschwefelt.
Eine weitere Reduktion besteht in der Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)dichlorphosphoran $(C_6F_5)_3PCl_2$, welches durch Chlorierung des entsprechenden Phosphins oder Phosphinsulfid zu gewinnen ist, mit $LiAlH_4$ in hochsiedendem Petroläther.

3. Biphosphine

Während das erste organisch substituierte Biphosphin, das Tetraphenylbiphosphin $(C_6H_5)_2P\text{-}P(C_6H_5)_2$, schon 70 Jahre bekannt ist, konnte die erste perfluorierte Verbindung, das $(CF_3)_2P\text{-}P(CF_3)_2$, erst kürzlich hergestellt werden[8]. Die Methoden zur Knüpfung einer Phosphor-Phosphor-Bindung sind zahlreich, zur Anwendung gelangen aber hauptsächlich die Reaktion von Chloriden mit Hydriden unter Abspaltung von HCl, die Reduktion der Halogenide mit Metallen oder die Entschwefelung von Biphosphinsulfiden mit tertiären Phosphinen gemäß nachstehenden Gleichungen (11, 12, 13).

(11) $R_2PH + R_2PCl \longrightarrow R_2P\text{-}PR_2 + HCl$

(12) $2\,R_2PX + Me \longrightarrow R_2P\text{-}PR_2 + MeX_2$

(13) $R_2P(S)\text{-}P(S)R_2 + R_3P \longrightarrow R_2P\text{-}PR_2 + R_3PS$

Zur Darstellung Pentafluorphenylsubstituierter Biphosphine wurden die Reaktionen (11) und (12) angewandt. Es zeigte sich, daß zur Reduktion nach Gleichung (12) vorzugsweise die Bromide geeignet sind, und als Metalle Magnesium und Quecksilber eingesetzt werden konnten. Auf diese Weise wurden das Tetrakis(pentafluorphenyl)biphosphin $(C_6F_5)_2P\text{-}P(C_6F_5)_2$, und das 1,2-Diphenyl-1,2-bis(pentafluorphenyl)-biphosphin $C_6H_5(C_6F_5)P\text{-}P(C_6F_5)C_6H_5$ isoliert. Die Reaktion mit Quecksilber wurde unabhängig von einer anderen Arbeitsgruppe bestätigt[9].

IV. Reaktionen der Phosphine

1. Basizität und Nukleophilität

Die Basizität der Phosphine ist schon häufig untersucht worden, sie hängt ab vom Grad und Art der Substitution am Phosphor[7].
Die Stärke einer Base hängt ganz allgemein davon ab, wie leicht ein Proton aufgenommen werden kann, also wie weit das einsame Elektronenpaar am Zentralatom hierfür zur Verfügung steht.
Es ist bekannt, daß die Tendenz in den kovalent vierbindigen Zustand überzugehen mit steigendem Atomradius abnimmt. Dieser Sachverhalt äußert sich in der Abnahme der Basizität so wie es auch für die tertiären Hydride und Alkylderivate der V. Hauptgruppe gefunden wurde.

$$NH_3 > PH_3 > AsH_3$$
$$N(CH_3)_3 > P(CH_3)_3 > As(CH_3)_3$$
$$\longleftarrow \text{abnehmende Basizität} \longrightarrow$$

Diese Resultate lassen sich relativ einfach erklären. In diesen Molekülen kann der tatsächliche Hybridisierungszustand eines Atoms näherungsweise aus den Bindungswinkeln abgeschätzt werden. In

der Reihe N-P-As sinkt der Bindungswinkel und damit nimmt auch der Hybridisierungszustand ab und das von dem freien Elektronenpaar besetzte Orbital erlangt zunehmend s-Charakter. Dies aber ist gleichbedeutend mit einer geringeren Elektronendonatoreigenschaft. Die Einführung von Elektronenacceptorgruppen direkt am Basizitätszentrum vermindert infolge Elektronenzuges die Basizität. So sind NF_3 und $(CF_3)_3N$ durch die elektronenanziehende Wirkung der Fluoratome beziehungsweise der CF_3-Reste keine Basen mehr. Die gleichen Verhältnisse haben wir bei den entsprechenden Phosphorverbindungen, wenn auch in geringerem Maße vorliegen.
Als nächster Einfluß ist die sterische Hinderung zu diskutieren. Während bei primären und sekundären Phosphinen dieser Einfluß im Hinblick auf die Größe des Phosphoratomes praktisch nicht vorhanden ist, kann er bei tertiären, besonders aromatisch substituierten Verbindungen eine Rolle spielen. Weiter kompliziert werden diese Betrachtungen, wenn neben dem induktiven Effekt auch noch ein mesomerer hinzukommt. Zum Beispiel sind aromatische Amine schwache Basen, da das einsame Elektronenpaar am Stickstoff mit den delokalisierten π-Orbitalen des aromatischen Ringes in Wechselwirkung tritt. Demgegenüber ist dieser Effekt bei aromatisch substituierten Phosphinen von weitaus geringerer Wirkung. Dieses hängt mit der geringeren Neigung zur Ausbildung von Doppelbindungen zwischen den Elementen der dritten Periode und Kohlenstoff zusammen. In erster Näherung ist sie der Abnahme der Überlappung der π-Orbitale zuzuschreiben. Dementsprechend ist die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung länger als die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.

Bei den Pentafluorphenylphosphinen konnten in Äthanol-H_2O Gemischen keine Basizität bei der Titration mit Säuren nachgewiesen werden, sie ist also noch geringer als die des Triphenylphosphins. Die Reaktion mit Alkylhalogeniden hebt sich ebenfalls deutlich vom Verhalten entsprechender Wasserstoffanaloga ab. Während Triphenylphosphin ein Phosphoniumsalz bildet, vermag Tris(pentafluorphenyl)phosphin wie auch die substituierten Phenyl(pentafluorphenyl)-

phosphine kein Alkylhalogenid anzulagern.

Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion mit Schwefel. Triphenylphosphin reagiert mit Schwefel in benzolischer Lösung zum Triphenylphosphinsulfid. Aus kinetischen Messungen ließ sich ableiten, daß sie zweiter Ordnung ist (erster Ordnung in Bezug auf jeden Reaktanten). Nimmt man anstelle des S_8-Schwefel die amorphe Form, so läuft die Reaktion wesentlich schneller ab. Aus dieser Tatsache wurde geschlossen, daß der erste Schritt die Öffnung des Schwefelringes durch das Phosphin ist, welches dann ein dipolares Ion ergibt, um in Folgereaktionen weiterzureagieren[10].

Bei Versuchen mit Pentafluorphenylphosphinen erhält man unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion. Dies ist in der Hinsicht zu deuten, daß die geringere Nukleophilität nicht ausreicht, den Ring zu spalten.

Gestützt wird diese Annahme durch Untersuchungen an $(CF_3)_3P$, welches sich ebenfalls auf diese Weise nicht in ein Sulfid überführen läßt[11].

Läßt man dagegen Schwefel und $(C_6F_5)_3P$ bei 160°C längere Zeit miteinander reagieren, so gelangt man zum $(C_6F_5)_3PS$[12]. Die Pentafluorphenylgruppe läßt sich ihrem Charakter nach folgendermaßen einordnen:

$$CH_3 > C_6H_5 > C_6F_5 > CF_3 > F$$

——— abnehmende Nukleophilität ———→

In gleicher Weise ist die geringere Oxydationsempfindlichkeit der tertiären Phosphine gegen Sauerstoff zu deuten, welche im folgenden behandelt wird.

2. Oxydation der Phosphine

Die Phosphinoxyde sind eines der meist untersuchtesten Kapitel der phosphororganischen Chemie bedingt durch die leichte Zugänglichkeit bei ihrer Darstellung.

Die Trialkylderivate des Phosphors sind schon gegen Luftsauerstoff enorm empfindlich, so daß man zum Beispiel Trimethylphosphin in Lösung direkt mit Sauerstoff zum Oxyd umsetzen kann. Triarylphosphine lassen sich durch etwas stärkere Oxydationsmittel ebenfalls rasch in die Oxyde überführen[6].

Die Anwendung dieser Methoden versagt wiederum bei Pentafluorphenylphosphinen. Je nach Substitutionsstufe muß die Oxydation unter mehr oder weniger scharfen Bedingungen durchgeführt werden. Wie schon Wall und Mitarbeiter[1] fanden, eignet sich besonders Kaliumdichromat in Schwefelsäure-Eisessig Gemischen.

Zu diesem Zweck wird das entsprechende Phosphin zu einer Lösung des Chromats in Wasser-Eisessig unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure gegeben und unter Rückfluß gekocht.

Diese Methode ergibt in guten Ausbeuten die in der Tabelle 4 angegebenen Oxyde.

Tabelle 4

Verbindung	Sdp. [°C/mm]	Smp. [°C]
$(CH_3)_2C_6F_5PO$		56 - 58
$(C_2H_5)_2C_6F_5PO$	151/0.4	63
$(C_6H_5)_2C_6F_5PO$		125
$CH_3(C_6F_5)_2PO$		131 - 133
$C_2H_5(C_6F_5)_2PO$		121
$C_6H_5(C_6F_5)_2PO$		103
$(C_6F_5)_3PO$		168

Dabei wurde gefunden, daß Alkylsubstituierte Derivate wesentlich leichter oxydieren und folgende Sequenz anzunehmen ist:

$R_2PC_6F_5$ $RP(C_6F_5)_2$ $(C_6H_5)_2PC_6F_5$ $C_6H_5P(C_6F_5)_2$ $(C_6F_5)_3P$

abnehmende Oxydationsempfindlichkeit

Dieses Verhalten ist wie beim Schwefel dem Gang des nukleophilen Charakters dieser Verbindungsreihe zuzuschreiben, dessen Größe von links nach rechts abnimmt.

3. Reaktionen mit Halogenen

Setzt man Chlor oder Brom in äquivalenten Mengen in Gegenwart eines Lösungsmittels wie Chloroform oder CCl_4 mit den Pentafluorphenylphosphorhydriden um, so erhält man die entsprechenden Halogenide (Gleichungen (14), (15) und (16)).

(14) $C_6F_5PH_2 + 2\ Cl_2 \longrightarrow C_6F_5PCl_2 + 2\ HCl$

(15) $(C_6F_5)_2PH + Cl_2 \longrightarrow (C_6F_5)_2PCl + HCl$

(16) $C_6H_5(C_6F_5)PH + Br_2 \longrightarrow C_6H_5(C_6F_5)PBr + HBr$

Ein Überschuß ist zu vermeiden, da sonst Oxydation zur fünfwertigen Stufe eintritt.

Ebenfalls reagieren die Biphosphine mit Halogen in guten Ausbeuten zu den Halogeniden unter Spaltung der Phosphor-Phosphor-Bindung gemäß Gleichung (17).

(17) $(C_6F_5)_2P\text{-}P(C_6F_5)_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ (C_6F_5)_2PCl$

Die Oxydation des $(C_6F_5)_3P$ mit Chlor zum fünfwertigen Phosphoran $(C_6F_5)_3PCl_2$ wurde zur gleichen Zeit von Emeleus und Mitarbeitern untersucht[12], so daß diese Reaktion hier nicht weiter beschrieben wird.

Allgemein läßt sich zeigen, daß das Prinzip der Reaktionen das gleiche wie für die entsprechenden Wasserstoffanaloga ist, der Umsatz aber weniger heftig verläuft.

V. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Während über Ultrarot- und Ramanspektren von Phenylderivaten des Phosphors eine groβe Anzahl von Publikationen vorliegen, sind von entsprechenden Pentafluorphenylverbindungen keine Untersuchungen bekannt.

Die Schwingungsspektren von Hexafluorbenzol C_6F_6 und einiger seiner Derivate wie C_6F_5H, C_6F_5D, C_6F_5Cl, C_6F_5Br und C_6F_5J sind erst kürzlich vermessen und interpretiert worden[13 - 17].
Da das Problem der Zuordnung von Schwingungen bei Benzolderivaten sehr schwierig ist, stellten Long und Steele[15] für monosubstituierte Pentafluorphenylverbindungen ein Valenzkraftmodell auf. Für die Berechnungen wurden die molekularen Parameter und die Kraftkonstanten des Hexafluorbenzols eingeführt, und nur die Massen der Substituenten entsprechend berücksichtigt. Die in dieser Weise bestimmten Frequenzen des Modells stimmten recht gut mit den beobachteten überein, so daβ es als Führer bei der Deutung der spektralen Daten von C_6F_5Cl, C_6F_5Br und C_6F_5J sinnvoll erschien.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Phosphorverbindungen läβt sich die Diskussion der Schwingungsspektren in folgende Gruppen unterteilen:

1. Verbindungen des Typs $C_6F_5PX_2$
2. Phosphine
3. Phosphinoxyde

Es ist anzunehmen, daβ alle Verbindungen pyramidale Strukturen besitzen wie auch für ähnlich aufgebaute Moleküle des drei- und vierwertigen Phosphors gefunden wurde.
Zur Gruppe 1 gehören jene Derivate, denen die Symmetrie C_s zugrunde gelegt werden kann, während für Phosphine und Phosphinoxyde die Punktgruppe C_{3v} in Frage kommt.

1. Schwingungsspektren von Verbindungen des Typs $C_6F_5PX_2$

Diese Derivate zeigen neben den nahezu gleichbleibenden Schwingungen des monosubstituierten Benzolkernes sechs substituentenabhängige Schwingungen und die inneren Schwingungen der Gruppe PX_2. Für Aussagen über Bindungsverhältnisse im Molekül sind die Lage der P-C- und der P-X-Frequenzen entscheidend. Zur Diskussion nützlich sind Vergleiche mit den Bandenlagen von Verbindungen des Typs $C_6H_5PX_2$, die von Goubeau und Mitarbeiter interpretiert worden sind[18], um Rückschlüsse über Änderungen in den Bindungen zu gewinnen.

Die hier betrachteten Moleküle besitzen nur eine Symmetrieebene, die den Winkel PX_2 halbiert, und gehören somit zur Punktgruppe C_s. Es sind nach der Theorie 36 Schwingungsfreiheitsgrade zu erwarten, die im Falle der Methylverbindung durch die inneren Schwingungen der CH_3-Gruppe ergänzt werden auf insgesamt 54 Schwingungen. Zur Vereinfachung und vergleichenden Diskussion mit Pentafluorphenylhalogeniden, sollen die Schwingungen der C_6F_5-P-Gruppierung, welcher C_{2v}-Symmetrie zukommt, gesondert betrachtet werden. Unter der Annahme geringer Kopplungen zwischen den Teilsystemen, klassifizieren sich die Grundschwingungen der Gruppe C_6F_5-P dann wie folgt nach den Symmetrierassen von C_{2v}

$$(C_{2v}) = 11\ A_1(IR,R) + 3\ A_2(R) + 10\ B_1(IR,R) + 6\ B_2(IR,R)$$

Die restlichen Schwingungen der Moleküle $C_6F_5PX_2$ lassen sich dann der Gruppierung CPX_2 mit C_s-Symmetrie zuordnen. Diese klassifizieren sich nach

$$(C_s) = 4\ A' + 2\ A''$$

Hierbei ist die P-C-Valenzabsorption, die bei C_6F_5-P in A_1 und bei CPX_2 in A' fällt, doppelt gezählt. Die noch fehlende Schwingung ist eine Torsionsschwingung um die P-C-Achse. Weiterhin ist

darauf hinzuweisen, daß in der Punktgruppe C_{2v} die Rasse A_2 (drei Schwingungen) bei monosubstituierten Benzolringen im Ultraroten inaktiv ist. In der C_s-Symmetrie hingegen müssen alle Schwingungen IR-aktiv sein.

Die Bandenlagen und Intensitäten sind in der Tabelle 6 zusammengestellt und nach Gruppenfrequenzen zugeordnet.

A_1-Rasse

Die fünf höchsten Schwingungen liegen bei 1650, 1520, 1430, 1300 und 1100 cm^{-1} in den Halogenderivaten des C_6F_6 und zeigen nur geringen Masseneffekt, wenn man von Chlor über Brom zum Jod geht. In den Phosphorderivaten ist ebenfalls kein Masseneinfluß zu beobachten. So erhalten wir die erste Absorption bei 1648 bis 1642 cm^{-1}, die nächste bei 1485 cm^{-1}. Hierbei handelt es sich um zwei Ringschwingungen.

Die symmetrische C-F-Valenzschwingung bei 1426 cm^{-1} im C_6F_5Br wird zu 1400 bis 1390 cm^{-1} in den Phosphorderivaten verschoben. Zwei weitere C-F-Absorptionen liegen bei 1295 und 1095 cm^{-1}.

Die Berechnungen von Long und Steele[15] ergeben zwei Schwingungen im Bereich von 500 - 600 cm^{-1}, eine Ringvalenz- (aus einer A_{1g} im C_6F_6) und eine Ringdeformationsschwingung (aus einer B_{1u} im C_6F_6). Bei den Molekülen $C_6F_5PX_2$ liegt die erste bei 505, die zweite bei 586 cm^{-1}.

Die in dieser Rasse auftretenden C-F-Deformationsschwingungen (zwei) liegen nach den Berechnungen unter 300 cm^{-1}, der unteren Grenze des Meßbereichs.

Die verbleibenden Schwingungen, beide substituentenabhängig, liegen bei 800 und um 370 cm^{-1}. Die erste ist unzweideutig eine Phenyl-Phosphor-Valenzabsorption und liegt zwischen 855 und 826 cm^{-1}. Diese Phenyl-Element-Schwingung erscheint im $(C_6F_5)_3P$ bei 849 cm^{-1} und sinkt auf 800 cm^{-1} im $(C_6F_5)_3As$ beziehungsweise auf 780 cm^{-1} im $(C_6F_5)_3Sb$ ab.

Tabelle 6

Schwingungsspektren der Reihe $C_6F_5PX_2$

$C_6F_5PH_2$	$C_6F_5P(CH_3)_2$	$C_6F_5PCl_2$	$C_6F_5PBr_2$	Zuordnung
	2975 m			
	2900 m			$\nu(CH_3)$
	2820 m			
2350 sch				
2325 m				$\nu(PH_2)$
1988 ss	1976 s,b	1991 ss	1992 ss	
1799 ss	1800 ss	1802 ss	1800 ss	Kombinations-
1730 ss	1720 s	1740 s	1740 s	schwingungen
1675 s	1660 sch	1675 s	1680 s	
1648 sst	1642 sst	1645 sst	1644 sst	ω (C-C)
1630 m	1630 m	1600 m	1591 m	
1590 s	1585 m	1585 m	1580 s	Kombinations-
1565 ss			1565 ss	schwingungen
1545 sch	1548 sch	1550 sch	1550 sch	
1515 sst	1512 sst	1515 sst	1516 sst	ω (C-C)
1493 sch		1495	1495	
1485 sst	1475 sst,b	1485 sst	1485 sst	ω (C-C)
		1473	1472	
	1430			$\delta_{as}(CH_3)$
		1425 ss	1415 ss	
1400 m	1382 st	1390 sst	1390 sst	ν (CF)
1370 m	1352 s		1360 s	
1325 m		1312 ss	1317 s	
1295 st	1301 st	1300 sst	1300 sst	ν (CF)
	1287 st			$\delta_s(CH_3)$
1265 ss		1265 m	1261 s	ω (C-C)
	1258 m			$\delta_s(CH_3)$
1240 s	1225 ss	1203 ss	1205 ss	
1180 s	1170 s	1180 ss		
1142 m	1135 m	1150 m	1150 m	ν (CF)
	1115 sch	1120 sch	1120 m	

(Fortsetzung)

$C_6F_5PH_2$	$C_6F_5P(CH_3)_2$	$C_6F_5PCl_2$	$C_6F_5PBr_2$	Zuordnung
1093 sst	1090 sst	1098 sst	1098 sst	ν (CF)
1068 sch	1050 s	1050 s	1080 m	
1028 sch				
1008 sst	1015 st	1020 st	1020 m	ν (CF)
988 sst	985 sst	985 sst	984 sst	
	945 m			$\varrho(CH_3)$
			942 s	
			918 s	
	904 st			$\varrho(CH_3)$
	875 st			$\varrho(CH_3)$
865 sch				
855 sst	826 sst	840 m	850 m	ν (CP)
835 s			840 s	
735 ss		758 m	758 s	
722 st, b	726 m	722 st	718 m	δ (CF)
	708 sst			$\nu_{as}(CH_3)$
	668 sst			$\nu_s(CH_3)$
666 ss		662 ss	658 ss	
640 m	628 m	628 m	626 m	γ (CF)
609 s				
587 m	587 m	586 s	585 m	ω (C-C)
		575 ss		
555 ss, b		553 s	548 m	
515 sch				
506 st	503 m	505 sst, b	504 m	ω_x(CP), ν_s(PCl)
			478 s	
440 s, b	445 ss	443 s	445 s	δ - Ring ("in plane")
			416 st	ν_{as}(PBr)
			403 s	
		387 m		ν_{as}(PCl)
377 st		380 m	380 m	γ(CF), ω_x(CP)

(Fortsetzung)

$C_6F_5PH_2$	$C_6F_5P(CH_3)_2$	$C_6F_5PCl_2$	$C_6F_5PBr_2$	Zuordnung
			351 m	ν_s(PBr)
329 s		328 s	327 s	γ(CF)
			317 s	
315 m		309 s	308 m	δ(CF)

(ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter, b = breit).

Die zweite Bande ist eine Ringdeformation, kann aber nicht eindeutig festgelegt werden.

$\underline{B_1}$-Rasse

Von den zu erwartenden fünf C-F-Valenzschwingungen treten in dieser Rasse bei den Halogeniden C_6F_5X zwei auf. Die eine liegt mit Sicherheit bei 1150 cm^{-1} in den Phosphorverbindungen, während die andere um 1000 cm^{-1} erscheint.

Im Pentafluorbrombenzol werden an dieser Stelle zwei Absorptionen angegeben, die eine bei 1007, die andere bei 979 cm^{-1}. In dieser Region lassen die Berechnungen[15] nur eine B_1-Grundschwingung zu. Die andere Bande entsteht durch Fermi-Resonanz zwischen dieser Grund- und einer B_1-Kombinationsschwingung.

Auf Grund von Intensitätsbetrachtungen geben wir der tieferen in den Phosphorderivaten für die C-F-Absorption den Vorzug, und fassen die Linie bei 1020 cm^{-1} als Kombinationsbande auf.

Weiterhin sind drei Ringschwingungen zu erwarten. Eine davon liegt bei 1648 bis 1642 cm^{-1} und fällt mit einer A_1 zusammen, während die zweite bei 1265 cm^{-1} sich mit einer Linie bei 1268 cm^{-1} im C_6F_5Br deckt.

Im Hexafluorbenzol haben wir bei 1530 cm^{-1} eine Ringvalenzabsorption vorliegen. Nach Long und Steele[15] spaltet sie im C_6F_5Br in eine

A_1 bei 1520 und eine B_1 bei 1530 cm^{-1} auf. In der Praxis erhält man meistens nur eine Linie. In den Phosphorderivaten hingegen ist diese Aufspaltung wesentlich größer, nämlich etwa 30 cm^{-1}, so daß der höheren bei 1515 cm^{-1} für die B_1-Grundschwingung der Vorrang gegeben wird.

Eine Absorption bei 443 cm^{-1} im C_6F_6 (E_{2g}) ist einer Ringdeformation zuzuschreiben. Diese Linie behält nach den Berechnungen für C_6F_5-X-Derivate die gleiche Lage, so daß wir auch für die $C_6F_5PX_2$ Verbindungen dort eine Absorption erwarten.

Die fehlenden vier Schwingungen dieser Rasse sind Deformationsschwingungen, und zwar drei C-F- sowie eine C-X-Deformation. Mit Sicherheit lassen sich nur zwei auffinden, bei 722 und bei 315 cm^{-1}; die anderen, darunter die C-X-Absorption, liegen unter 300 cm^{-1} und konnten nicht vermessen werden.

B_2- und A_2-Rassen

Von den sechs Linien der B_2-Rasse können nur zwei zugeordnet werden. Es sind zwei C-F "out-of-plane" Deformationsbanden im Bereich von 630 und bei 360 cm^{-1}. Von den verbleibenden Schwingungen wurde eine auch bei den Derivaten C_6F_5-X nicht gefunden, während die anderen nach den Berechnungen unter 300 cm^{-1} und damit außerhalb unseres Meßbereichs liegen.

Von den Absorptionen in der A_2-Rasse konnten im Ramanspektrum der Pentafluorphenylhalogenide zwei identifiziert werden. Aus Symmetriegründen sollen diese massenunabhängig sein. Wir ordnen deshalb die Bande bei 380 cm^{-1} dieser Schwingung zu. Im Chlorid sind die Aussagen schwierig, da an gleicher Stelle die asymmetrische P-Cl-Schwingung liegt.

Die Tabelle 7 (Seite 21) enthält die Grundschwingungen für C_6F_5Br und $C_6F_5PX_2$ in der Übersicht.

Tabelle 7

Vergleich der Grundschwingungen des monosubstituierten Pentafluorphenylringes mit den Liganden Br und PX_2.

C_6F_5Br	$C_6F_5PH_2$	$C_6F_5P(CH_3)_2$	$C_6F_5PCl_2$	$C_6F_5PBr_2$
1639	1648	1642	1645	1644
1515	1485	1475	1485	1485
1426	1400	1382	1390	1390
1291	1295	1301	1300	1300
1093	1093	1090	1098	1098
836	855	826	840	850
583	587	587	586	582
496	506	503	505	506
364	377	?	380	380
280	-	-	-	-
239	-	-	-	-
1639	1648	1642	1645	1644
1515	1515	1512	1515	1516
1268	1265	1258	1265	1261
1154	1142	1135	1150	1150
1007/979	1008/988	1015/985	1020/985	1020/984
714	722	726	722	718
440	440	445	443	445
310	315	?	309	308
217	-	-	-	-
151	-	-	-	-
?	?	?	?	?
378	377	?	380	380
114	-	-	-	-
618	640	628	628	626
-	-	-	-	-
350	329	?	328	327
217	-	-	-	-
156	-	-	-	-
114	-	-	-	-

Neben den Schwingungen des monosubstituierten Benzolringes sind in der Tabelle 6 (Seite 17) die Frequenzen der Gruppe PX_2 angegeben. Sie enthält die Valenzschwingungen, nicht aber die Deformationsschwingungen, da die Erwartungen für die letzteren unsicher sind und zum Teil Kopplungen mit Ringschwingungen auftreten.
Bei der Zuordnung von ν_s und ν_{as} wurden die Intensitäten mitberücksichtigt und die stärksten Banden den antisymmetrischen Schwingungen zugeschrieben. Beim Pentafluorphenyldimethylphosphin treten dann noch die Absorptionen der CH_3-Gruppen auf.
Vergleicht man die Mittelwerte der Valenzschwingungen von Molekülen PX_3, $C_6H_5PX_2$ [18] und $C_6F_5PX_2$, so erkennt man deutlich Änderungen, die nicht auf Kopplungen zurückzuführen sind. Die folgende Tabelle gibt die entsprechenden Frequenzwerte an.

Tabelle 8

Mittelwerte der Valenzschwingungen von PX_3, $C_6H_6PX_2$ und $C_6F_5PX_2$

	PH	PCH_3	PCl	PBr
PX_3	2326	681	495	390
$C_6H_5PX_2$	2280	680	475	389
$C_6F_5PX_2$	2337	688	446	384

Bei den Liganden H und CH_3 wird mit der Einführung einer C_6F_5-Gruppe eine Bindungsverstärkung in der P-X-Bindung erhalten. Sie erreicht ihren höchsten Wert bei Substitution mit einem zweiten C_6F_5-Rest, wie sich aus den Spektren von $(C_6F_5)_2PH$ und $(C_6F_5)_2PCH_3$ entnehmen läßt.
Eine einfache Kraftkonstantenberechnung zeigt, daß sich folgende Sequenz aufstellen läßt:

$$C_6F_5PH_2 \; > \; PH_3 \; > \; C_6H_5PH_2$$

$$C_6F_5P(CH_3)_2 \; > \; P(CH_3)_3 \; > \; C_6H_5P(CH_3)_2$$

$\longleftarrow$ Bindungsschwächung $\longrightarrow$

Obwohl die C_6F_5-Gruppe elektronegativer als der C_6H_5-Rest ist, kann durch einen größeren $d\pi$ -$p\pi$ -Bindungsanteil in der Kohlenstoff-Phosphor-Bindung, bei dem der perfluorierte Ring als Donator fungiert, das Elektronendefizit am Phosphor mehr als ausgeglichen werden. Diese erhöhte Elektronendichte am Zentralatom bewirkt die Verstärkung der P-X-Bindung. Die größere Donatorfunktion des C_6F_5-Restes gegenüber der normalen Phenylgruppe wird durch die Fluoratome bedingt, die ihrerseits Elektronen dem Ring zur Verfügung stellen.

Bei Liganden wie Chlor und Brom, die als Elektronenacceptoren fungieren, kehren sich die Verhältnisse um. Die Elektronendichte am Zentralatom ist wiederum beim C_6F_5-Rest größer als bei der Phenylgruppierung, so daß die dadurch bedingte Abstoßung der Liganden eine Bindungsschwächung hervorruft. Hierbei sind natürlich die Verhältnisse mit gewissem Vorbehalt zu behandeln, da Kopplungen der Phosphor-Halogen-Schwingung mit Ringschwingungen nicht auszuschließen sind.

2. Phosphine

Aus Strukturuntersuchungen an tertiären Phosphinen mit Hilfe von Röntgenspektren, Mikrowellenmessungen und Elektronenbeugung ist bekannt, daß diese Verbindungen pyramidal gebaut sind und ihnen somit die Symmetrie C_{3v} zukommt.
Beim Übergang von $C_6F_5PX_2$ Derivaten zum Tris(pentafluorphenyl) phosphin sollten die Linien des mit Phosphor monosubstituierten Ringes als gleichbleibende Linien zu erkennen sein. Die verbleibenden Linien sind dann mit großer Wahrscheinlichkeit den Schwingungen der Gruppe PC_3 im $(C_6F_5)_3P$ zuzuordnen. Aus der Symmetrie der Mole-

Tabelle 9

Schwingungsspektrum von $(C_6F_5)_3P$ und $(C_6F_5)_3PO$

$(C_6F_5)_3P$	$(C_6F_5)_3PO$	Zuordnung
1738 s	1740 ss	Kombinations-schwingungen
	1720 ss	
	1700 ss	
	1686 ss	
1650 st	1655 st	ω (C-C)
1600 ss	1607 ss	
1555 s	1561 ss	
1522 sst	1522 sst	ω (C-C)
1485 sst	1495 sst	ω (C-C)
	1465 ss	
1445 ss	1445 ss	
1392 st	1398 st	ν (CF)
1296 st	1308 st	ν (CF)
1268 s	1270 s	ω (C-C)
	1242 sst	ν (PO)
1145 m	1152 m	ν (CF)
1098 sst	1110 sst	ν (CF)
1070 sch		
1030 m	1030 m,b	
980 sst	995 sst	ν (CF)
849 m	840 s	ν (PC)
822 ss		
	770 m	
765 ss	762 ss	
755 m	756 s	
726 m	735 m	δ (CF)
662 ss		
653 ss		

(Fortsetzung)

$(C_6F_5)_3P$	$(C_6F_5)_3PO$	Zuordnung
637 m	647 m,b	γ(CF)
624 m	635 s	
586 m	594 m	ω(C-C)
516 st	538 st	ω_x(CP)
	466 st	$\nu_{as}(PC_3)$
445 m	446 m	δ-Ring ("in-plane")
425 st		
414 m	424 s	
	405 s	
386 s	385 s	ω_x(CP)
377 ss	376 ss	γ(CF) ?
370 ss	370 ss	
	345 st	$\nu_s(PC_3)$
	341 m	
329 st		
315 m	317 s,b	δ (CF)

(ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter, b = breit).

küle R_3P folgt, daß vier Grundschwingungen zu fordern sind, und zwar zwei Valenz- und zwei Deformationsbanden.

Die Tabelle 9 enthält die spektralen Daten des $(C_6F_5)_3P$ und des $(C_6F_5)_3PO$ sowie die Zuordnung nach Gruppenfrequenzen.

Während im Phosphin die Banden im wesentlichen auch an den gleichen Stellen liegen wie in den $C_6F_5PX_2$ Derivaten, sind einige Linien im Phosphinoxyd nach höheren Wellenzahlen verschoben, was zum Teil auf eine Bindungsverstärkung in der P-C-Bindung zurückzuführen ist. Bei den Phosphorhomologen, dem $(C_6F_5)_3As$ und $(C_6F_5)_3Sb$, sind hingegen nahezu alle Banden mehr oder weniger stark nach niedrigen Wellenzahlen auf Grund der größeren Masse des Zentralatomes verschoben.

Von den neu auftretenden Linien fällt die Absorption bei 1242 cm^{-1} im Oxyd auf, welche eindeutig einer P-O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann und die weiter unten eingehender diskutiert wird.
Als nächstes treten jeweils zwei Linien auf, für die nach Lage und Intensität auf P-C-Schwingungen geschlossen wird. Die Bande bei 425 cm^{-1} im Phosphin wird im Oxyd zu 466 cm^{-1}, eine weitere Absorption bei 329 cm^{-1} zu 345 cm^{-1} im Oxyd verschoben. Hierbei ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß es sich um die Valenzfrequenzen der Gruppe PC_3 handelt, wobei die höhere der antisymmetrischen zugeordnet wird.
Um diese Aussage zu verdeutlichen, sind die Absorptionen denen entsprechender im Triphenylphosphin und -oxyd gegenübergestellt (Tabelle 10).

Tabelle 10

Valenzschwingungen von R_3P und R_3PO

	$(C_6H_5)_3P$	$(C_6H_5)_3PO$	$(C_6F_5)_3P$	$(C_6F_5)_3PO$
ν_{as}	500	540	425	466
ν_s	422	455	329	345

Durch Substitution mit einem elektronegativen Liganden, in diesem Falle Sauerstoff, wird eine Verschiebung der P-C-Frequenzen erreicht, die für das $(C_6H_5)_3P$ von Halman und Pinchas diskutiert worden ist[19] und von Jensen et al.[20] aus der Tatsache gefordert wird, daß ein linearer Zusammenhang zwischen P-C-Frequenz und der Elektronegativität von O, S und Se besteht.

Die Diskussion der gemischten tertiären Phosphine des Typs $(C_6H_5)_nP(C_6F_5)_{3-n}$ ist durch die Anwesenheit zweier verschiedener Ringe so kompliziert, daß auf ihre Interpretation verzichtet wurde.

3. Tertiäre Phosphinoxyde

Die Strukturaufklärung ergab für die Oxyde des Typs R_3PO wie bei den Phosphinen pyramidalen Aufbau, so daß sie spektroskopisch in gleicher Weise zu behandeln sind. Im vorangegangenen Abschnitt ist das $(C_6F_5)_3PO$ bei der Diskussion des Phosphins schon mitherangezogen worden, und es hatte sich gezeigt, daß die Gruppenfrequenzen im wesentlichen übereinstimmten und nur die Schwingungen von PC_3 merkliche Unterschiede aufwiesen.
Für die gemischten Phosphinoxyde des Typs $R_n(C_6F_5)_{3-n}PO$ gilt das gleiche wie bei den entsprechenden Phosphinen, so daß auch bei ihnen eine weitgehende Deutung unterblieb.

Das wichtigste Kriterium im Spektrum aller Phosphinoxyde ist die PO-Valenzschwingung.
Ultrarot- und Ramanspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Lage der PO-Absorption in charakteristischer Weise mit den Substituenten ändert. Wie Bell und Mitarbeiter[21] fanden, läßt sich aus der Summe der Elektronegativitäten der Liganden in Phosphorylverbindungen und der Lage der PO-Frequenz ein linearer Zusammenhang angeben. Auch Gruppen komplexerer Natur wie Methyl, Aryl und Alkoxy beeinflussen die PO-Schwingung und sind ebenfalls durch diesen Zusammenhang zu erfassen.

Man kann nun aus den gemessenen Bandenlagen der PO-Frequenz den Liganden numerische Werte zuordnen, welche den Paulingschen Elektronegativitätskonstanten verbleichbar sind.
Der lineare Zusammenhang

$$\lambda(\mu) = \frac{39,96 - \Sigma Xi}{3,995}$$

wird an Hand der Abbildung 1 erläutert. Aufgetragen sind die Valenzschwingungen verschiedener Phosphorylverbindungen R_3PO (R = F, Cl, Br, CH_3) in Abhängigkeit von der Gruppenelektronegativität.
Für das Tris(pentafluorphenyl)phosphinoxyd mit einer PO-Absorption bei 8,05μ kann aus der Geraden eine Elektronegativität von 2,6 für den C_6F_5-Liganden entnommen werden. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem aus Messungen des Mößbauereffektes an Pentafluorphenylzinnderivaten zu 2,68 gefundenen[22].
Der Wechsel in der Wellenlänge der PO-Schwingung entspricht einer Änderung der PO-Kraftkonstanten und damit des Bindungsgrades. Während im $(CH_3)_3PO$ die Phosphor-Sauerstoff-Bindung den Charakter einer Einfachbindung annimmt, kann beim POF_3 der Bindungsgrad bis auf 3 ansteigen, was auch von Wagner[23] nach Berechnungen auf der Basis einer LCAO-MO-Methode gefordert wird.
Die Ergebnisse zeigen, daß mechanische Kopplungen der PO-Absorption mit PR-Schwingungen in Phosphorylverbindungen nur eine geringe Rolle spielen.
Dies berechtigt für die tertiären Oxyde $R_n(C_6F_5)_{3-n}PO$ PO-Valenzkraftkonstanten nach dem Zweimassenmodell näherungsweise zu berechnen.
In der Tabelle 11 sind die PO-Absorptionen und die daraus berechneten Kraftkonstanten angegeben. Nach dem Siebertschen Verfahren[24, 25] wurden die Bindungsgrade bestimmt.

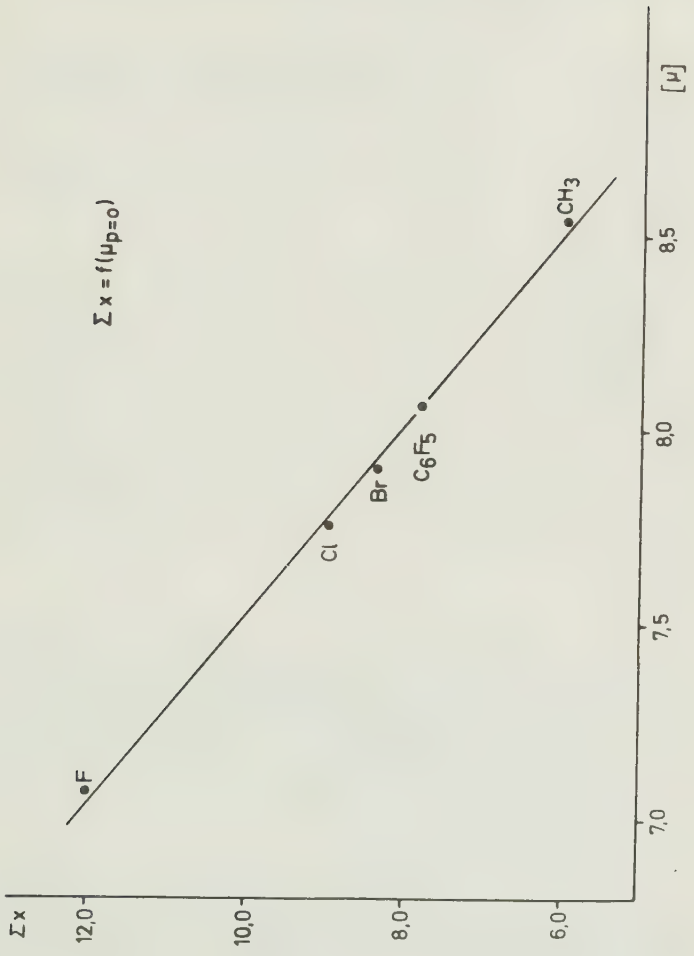


Abb. 1

Tabelle 11

Valenzkraftkonstanten (f_{PO}) und Bindungsgrade (N_{PO}) von Pentafluorphenylphosphinoxyden.

Substanz $R = C_6F_5$	Wellenzahl (cm^{-1})	Kraftkonstante f_{PO} (mdyn/Å)	Bindungsgrad $N = f_N/f_l$
R_3PO	1242	9,6	2,4
$R_2(CH_3)PO$	1223	9,29	2,32
$R_2(C_6H_5)PO$	1222	9,28	2,32
$R_2(C_2H_5)PO$	1221	9,26	2,32
$R(CH_3)_2PO$	1193	8,84	2,21
$R(C_6H_5)_2PO$	1201	8,96	2,24
$R(C_2H_5)_2PO$	1205	9,02	2,25

Zur Berechnung der Kraftkonstanten aus den Wellenzahlen wurde folgende Formel benutzt:

$$f_{PO} = 5,89 \cdot 10^{-7}$$

wobei sich für f die Dimension (mdyn/Å) ergibt. Wählt man statt der Frequenz die Wellenzahl und gibt die Massen in Atomgewichtseinheiten (auf der Basis $C^{12} = 12$ bezogen) an, so wird der Umrechnungsfaktor von $\bar{\nu}^2$ in λ:

$$\lambda = \frac{4\pi^2 \cdot c^2 \cdot 10^{-5}}{N_L} \cdot 5,89 \cdot 10^{-7} \cdot \bar{\nu}^2$$

Bei der Berechnung des Bindungsgrades nach Siebert wurde die unkorrigierte Formel zugrunde gelegt, da mit ihr für POF_3 ein Bindungsgrad von 3 bestimmt wird, der mit dem von Wagner[23] angegebenen übereinstimmt.

$$N = \frac{f_N}{f_l}$$

Der Bindungsgrad ist gegeben durch die Kraftkonstante f_N für N-fache Bindung und die entsprechende Konstante f_1 für eine Einfachbindung. Letztere ergibt sich empirisch nach folgender Gleichung:

$$f_{XY} = 7,20 \cdot \frac{Z_x \cdot Z_y}{n_x^3 \cdot n_y^3}$$

wobei Z = Kernladungszahl der Atome X und Y und
n = Hauptquantenzahl der Atome X und Y ist.

Auch für die PR-Schwingungen in einfachen Molekülen R_3PO ist ein Zusammenhang zwischen Elektronegativität und Art des Liganden postuliert worden. Diese Verhältnisse lassen sich aber nicht auf die betrachteten Phosphinoxyde übertragen, da Kopplungen zwischen den PR- und den Ringschwingungen auftreten.
Die hier diskutierten Ergebnisse werden durch Untersuchungen von Müller, Horn und Glemser[26] an Phosphoryl- und Thiophosphoryl-verbindungen ergänzt.

VI. Kernresonanzspektren

Eine große Anzahl von Publikationen beschäftigt sich gerade in jüngster Zeit mit den kernmagnetischen Absorptionsspektren von Verbindungen, die die Kerne Wasserstoff, Fluor oder Phosphor enthalten.
Die in rascher Entwicklung begriffene Phosphorchemie besitzt mit dieser Methode ein wertvolles Hilfsmittel, um Struktur und Bindungsfragen dieser Verbindungen aufzuklären und ergänzt damit in zunehmendem Maße schwingungsspektroskopische Aussagen.
Für viele anorganische und organische Phosphorverbindungen sind Zusammenhänge zwischen gemessenen Daten und Bindungseigenschaften aufgestellt worden. Es hat sich gezeigt, daß mehrere Faktoren wie zum Beispiel der Hybridisierungszustand, der ionische Charakter und die damit verbundene Änderung der Asymmetrie in der Besetzung

der p-Funktionen oder die Ausbildung von Mehrfachbindungen Einfluß haben[27 - 32]. Diese Effekte können gleich oder entgegengesetzt gerichtet sein und dadurch die Korrelationen komplizieren.

Durch die Darstellung der perfluorierten Phenylverbindungen gelingt es, das bisher vermessene Material zu erweitern und die Aussagen auf einen neuen Liganden auszudehnen.
Die vorliegende Arbeit behandelt die Spektren von primären und sekundären Perfluorarylphosphinen, tertiären Phosphinen und Phosphinoxyden.
Die Tabelle 12 (Seite 33) enthält die chemische Verschiebung des ^{31}P-Kernresonanzsignals dieser Verbindungen gegen Phosphorsäure als Standard.
In der Abbildung 2 sind die Messungen graphisch aufgetragen, sie enthält nur die Phosphine und Phosphinoxyde. Die beiden weiteren Abbildungen (Seite 35) geben die Werte der Hydride und von Derivaten des Typs R_1R_2PX, wobei R für die Phenyl- oder Pentafluorphenylgruppe steht.
Ergänzende Werte für die wasserstoffhältigen Verbindungen wurden der Literatur entnommen[27 - 30, 33, 34].
In Abbildung 2 fällt bei der Betrachtung der dreiwertigen Phosphorverbindungen die enorm große Verschiebung des Absorptionssignals von $(C_6F_5)_3P$ nach höheren Feldstärken gegenüber $(C_6H_5)_3P$ auf.
Zum anderen zeigt sich bei den Gliedern der Reihe $(C_6F_5)_{3-n}(C_6H_5)_nP$ eine lineare Abhängigkeit der δ_P-Werte. Daraus ergibt sich, daß mit Einführung von C_6F_5-Gruppen die Abschirmung des Phosphors verstärkt wird.

Linearität innerhalb eines Systems bedeutet, daß die Hybridisierung für das σ-Bindungssystem im wesentlichen die gleiche bleibt, wenn Liganden ausgetauscht werden. Die Verschiebung wäre dann lediglich eine Folge der verschiedenen Elektronegativitäten der Bindungspartner und gegebenenfalls verschiedener π-Bindungsstärken.

Tabelle 12

Chemische Verschiebung des ^{31}P-Kernresonanz-signal von Pentafluorphenylphosphorverbindungen.

Substanz	(ppm)
$C_6F_5PH_2$	+ 183,1
$(C_6F_5)_2PH$	+ 143
$(C_6F_5)C_6H_5PH$	+ 92,2
$C_6F_5(CH_3)_2P$	+ 47,8
$C_6F_5(C_2H_5)_2P$	+ 23,4
$C_6F_5(C_6H_5)_2P$	+ 26,3
$(C_6F_5)_2CH_3P$	+ 52,2
$(C_6F_5)_2C_2H_5P$	+ 44,0
$(C_6F_5)_2C_6H_5P$	+ 48,7
$(C_6F_5)_3P$	+ 75,5
$C_6F_5(CH_3)_2PO$	- 29,7
$C_6F_5(C_2H_5)_2PO$	- 41,8
$C_6F_5(C_6H_5)_2PO$	- 18,65
$(C_6F_5)_2CH_3PO$	- 18,7
$(C_6F_5)_2C_2H_5PO$	- 19,3
$(C_6F_5)_2C_6H_5PO$	- 0,65
$(C_6F_5)_3PO$	+ 7,75

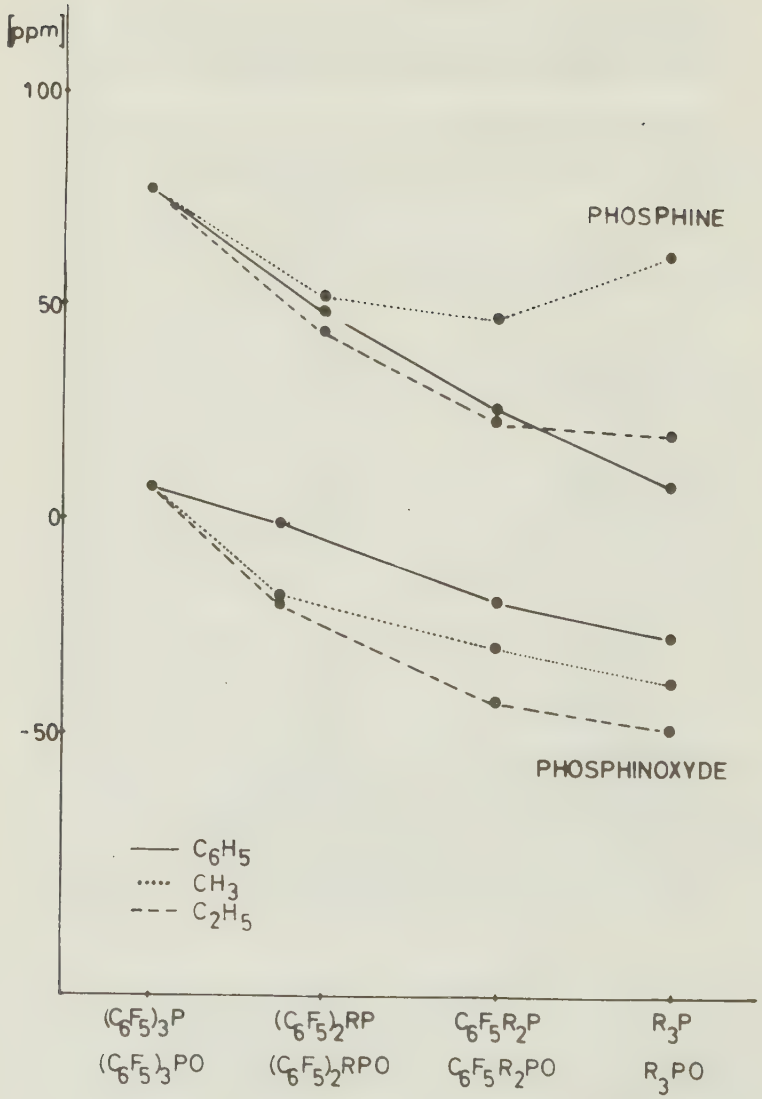


Abb. 2 Phosphine und Phosphinoxyde

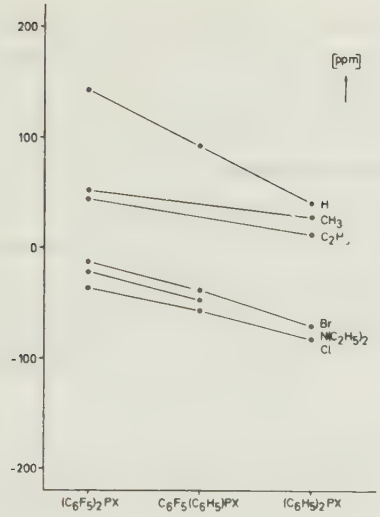


Abb. 3 Derivate des Typs R_2PX

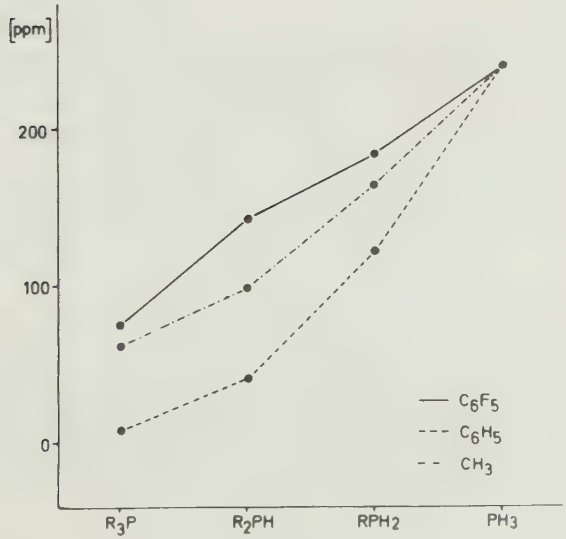


Abb. 4 Hydride des Phosphors

Theoretisch ist es aber möglich, daß eine Änderung des Hybridisierungszustandes durch die beiden anderen Effekte kompensiert wird und dann ebenfalls Linearität beobachtet werden könnte.
Aus diesem Grunde wurden zusätzlich Derivate in die Betrachtung mit einbezogen, die den Übergang in den Reihen $(C_6F_5)_2PX$ zu $(C_6F_5)C_6H_5PX$ und $(C_6H_5)_2PX$ vollziehen. Für alle Liganden X kann gezeigt werden, daß die lineare Abhängigkeit der Verschiebung bei sukzessivem Ersatz von Phenyl gegen Perfluorphenyl erhalten bleibt (Abb. 3, Seite 35). Daraus folgt in erster Näherung für die Phosphine $(C_6H_5)_3P$ und $(C_6F_5)_3P$ der gleiche Hybridisierungszustand.

Unter dieser Voraussetzung können also hauptsächlich nur noch der ionische Charakter der P-C-Bindung sowie die π-Bindungsanteile entscheidend sein.
Auf Grund von Messungen der IR-Spektren und des Mößbauereffektes an Pentafluorphenylverbindungen (siehe Kapitel V) hatte sich eine Elektronegativität von 2,6 für den C_6F_5-Rest ergeben. Sie liegt damit höher als die der C_6H_5-Gruppe. Dieser größere induktive Effekt in Richtung des Ringes sollte deshalb die Abschirmung des Zentralatomes wesentlich mehr verringern als im $(C_6H_5)_3P$. Dies würde eine Verschiebung nach niedrigen Feldstärken bewirken. Im Gegensatz hierzu finden wir eine erhöhte Abschirmung des Phosphors im $(C_6F_5)_3P$.
Hier muß nun der erwähnte π-Bindungsanteil zur Verschiebung beitragen, indem der Ring π-Elektronen für eine $d\pi - p\pi$-Bindung zur Verfügung stellt.
Bei beiden Ringen haben wir delokalisierte Bindungen vorliegen, die für diese Wechselwirkung befähigt sind. Bei den Phenylverbindungen weiß man aber aus UV-Messungen, daß die Elektronendonatoreigenschaft des Ringes gering ist. Dementsprechend spielt diese Rückbindung im $(C_6H_5)_3P$ eine untergeordnete Rolle und somit ist ihr Anteil an der Verschiebung zu vernachlässigen.

Andèrs dagegen liegen die Verhältnisse im perfluorierten Ring. In diesem Fall können die Fluoratome Elektronen an den Ring abgeben, so daß eine Rückbindung vom Ring zum Phosphor stattfindet.
Für das PF_3 sind Berechnungen durchgeführt und aus dem Vergleich hat sich ergeben, daß der tatsächliche Verschiebungswert wesentlich über dem berechneten liegt. Diese hohe Abschirmung des Phosphors im PF_3 wurde ebenfalls auf hohe π-Bindungsstärken zurückgeführt.
Für das Tris(pentafluorphenyl)phosphin und die Derivate $C_6F_5PX_2$ wird die Verstärkung der P-C-Bindung auch aus den spektroskopischen Daten (Kapitel V) gefolgert.

Nimmt man in diese Betrachtungen noch das $(CF_3)_3P$ auf, so kann man zeigen, daß die gemessenen Werte von PF_3, $(CF_3)_3P$ und $(C_6F_5)_3P$ linear von der Elektronegativität des Liganden abhängen. Es wäre deshalb interessant, andere fluorhaltige Liganden unter diesem Aspekt zu untersuchen.

Nun haben Muller und Mitarbeiter gezeigt[28], daß bei Verbindungen des Typs PX_3 die Verschiebung des Resonanzsignals aus der Elektronegativität des Liganden X und dem Winkel X-P-X bestimmt werden kann. Die Abweichung der so erhaltenen Werte von den gemessenen sind aber besonders bei Fluorderivaten groß. Eine Verfeinerung der Methode von Parks[31], der den s-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphor mitberücksichtigt, ergab wesentlich bessere Übereinstimmung.
Gemäß der nachstehenden Beziehung von Parks[31]

$$\delta = -230 + (29 \cdot 10^3 \cdot e^{-46 \cdot D'})$$

wurde nun umgekehrt aus der experimentell bestimmten Verschiebung und mit einer Elektronegativität von 2,6 für die C_6F_5-Gruppe der Bindungswinkel C-P-C für das Phosphin abgeschätzt.
Der Faktor D' setzt sich aus folgenden Größen zusammen:

$$D' = (0,75 - \beta^2)\ \beta^2\ (1 - \varepsilon)$$

Nach Coulson[35] lassen sich die Größen β und ε aus dem Bindungswinkel und dem ionischen Charakter einer Bindung A-B einführen; darin steht β für Winkel und X_z für die Elektronegativität des Atoms Z:

$$\beta^2 = \frac{-3 \cos \Theta}{1 - \cos \Theta}$$

$$|\varepsilon| = 0{,}16 \left| X_A - X_B \right| + 0{,}035 \left| X_A - X_B \right|^2$$

Mit der Verschiebung von 75 ppm ergibt sich ein Winkel von etwa 94°. Für eine reine p^3-Hybridisierung beträgt der Winkel nach der Theorie 90°. Die Aufweitung des Winkels bedeutet, daß das freie Elektronenpaar keinen reinen s-Charakter besitzt, sondern eine gewisse Verformung in Richtung der Koordinaten des sp^3-Hybrids erlangt.
Strukturuntersuchungen am $(C_6H_5)_3P$ ergaben einen Winkel von 93°, so daß die Annahme gleicher Hybridisierung von $(C_6H_5)_3P$ und $(C_6F_5)_3P$ berechtigt scheint.

Wie man der Abbildung 2 weiter entnehmen kann, liegen bei den Methyl- und Äthylphosphinen andere Verhältnisse vor. Hier wirkt sich die Änderung des Hybridisierungszustandes aus, verständlich durch die Tatsache, daß die Bindungswinkel für die reinen Methyl- und Äthylverbindungen um 100° liegen.

Interessant scheint an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die jetzt untersuchten ^{19}F-Kernresonanzspektren[36] einiger Phosphine ebenfalls dieser Interpretation nahe kommen.
Die Autoren berichten, daß die Kopplung zwischen ortho- und paraständigem Fluoratomen im Ring und der Verschiebung des Fluorsignals des para-Fluoratomes ein Maß ist für die Donator- oder Acceptorwirkung des Ringes gegenüber dem Substituenten. Dabei ergab sich, daß die untersuchten Phosphine einen größeren $p\pi$-$d\pi$ - als einen $p\pi$-$p\pi$-Anteil aufweisen.

Die Betrachtung der Kopplungskonstanten P-H in den primären und sekundären Phosphinen ist ein weiteres Argument für die Donatoreigenschaft des Ringes.
In der Tabelle 13 sind die berechneten P-H-Kopplungskonstanten von Pentafluorphenylphosphinen mit bekannten Kopplungskonstanten anderer Phosphorverbindungen verglichen.

Tabelle 13

PH-Kopplungskonstanten von Phosphinen

Substanz	J_{PH} (Hz)	
$C_6F_5PH_2$	216	x)
$(C_6F_5)_2PH$	238	x)
$(C_6F_5)C_6H_5PH$	225	x)
$C_6H_5PH_2$	195	37)
$(C_6H_5)_2PH$	214	33)
CH_3PH_2	205	38)
$(CH_3)_2PH$	190	38)

x) Anmerkung: Die Kopplungskonstanten wurden aus den ^{31}P- und ^{1}H-Kernresonanzspektren bestimmt.

Die Kopplungskonstanten J_{PH} liegen höher als die der Methyl- und Phenylphosphine. Die daraus zu folgernde Verstärkung der P-H-Bindung resuliert aus einer größeren Elektronendichte am Phosphor. Diese höhere Abschirmung des Zentralatomes ist bei Einführung von C_6F_5-Resten am größten wie aus der Abbildung 4 ersichtlich ist.

Die Verstärkung der P-H-Bindung konnte schon an den Messungen der IR-Absorption der Hydride verfolgt werden (Kapitel V).

Beim Phosphor mit der Koordinationszahl 4 haben wir andere Verhältnisse vorliegen. Wie man der Tabelle 12 (Seite 33) und der Abbildung 2 (Seite 34) entnehmen kann, sind alle Signale zu niedrigen Feldstärken verschoben.
Die schwächere Abschirmung des Zentralatomes wird durch die Substitution mit einem elektronegativen Liganden bewirkt, der das freie Elektronenpaar des Phosphors beansprucht. Da der Hybridisierungszustand bei allen Verbindungen gleich bleibt, wird eine zunehmende Abschirmung in Richtung $(C_6F_5)_3PO$ nur durch die C_6F_5-Gruppe getragen. Ihr Beitrag zur Gesamtverschiebung beruht im wesentlichen wiederum auf der Elektronendonatorwirkung des Ringes.

Neben den hier besprochenen Verbindungen wurden zusätzlich eine Reihe von Pentafluorphenylsubstituierten Phosphorpseudohalogeniden, -aminen und -alkoxyderivaten mit der Phosphorresonanz untersucht. Aus den gesamten Daten kann man den Anteil des C_6F_5-Restes zur Gesamtverschiebung angeben. Unter der Voraussetzung der Additivität der Inkremente erhält man einen Wert von etwa 25 ppm.

VII. Experimenteller Teil

Die beschriebenen Versuche wurden in konventionellen Glasapparaturen unter Feuchtigkeits- und teilweise auch Luftausschluß durchgeführt. Gereinigter Stickstoff diente als Inertgas. Alle Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden getrocknet und frisch destilliert eingesetzt. Die Pentafluorphenylphosphorhalogenide (Kapitel II) sind über die Grignardreaktion beziehungsweise durch Spaltung der entsprechenden Amine mit Halogenwasserstoff dargestellt worden[5].

1. Phosphine und Biphosphine

Pentafluorphenylphosphin $C_6F_5PH_2$

In einem 250 ml Zweihalskolben werden 4,5 g $LiAlH_4$ in 100 ccm Diäthyläther suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur 47,0 g $C_6F_5PCl_2$, gelöst in 50 ml Äther, zugetropft. Anschließend erwärmt man eine Stunde unter Rückfluß.
Nach dem Abkühlen wird abfiltriert, das Filtrat mit H_2O unter Zusatz von HCl bis zur schwach sauren Reaktion hydrolisiert, die ätherische Phase abgetrennt und fraktioniert destilliert.

$C_6F_5PH_2$, farblose Flüssigkeit, Siedepunkt: 37°/16 mm

Analyse	gef.:	ber.:
	C 36,2	C 36,0
	H 0,94	H 1,0
	P 15,32	P 15,5

Ausbeute: 48 % der Theorie

Bis(pentafluorphenyl)phosphin $(C_6F_5)_2PH$

Wie oben wurden 2,5 g $LiAlH_4$ mit 38 g $(C_6F_5)_2PBr$ umgesetzt und aufgearbeitet.

$(C_6F_5)_2PH$, farblos, Siedepunkt: 104°/0,8 mm
Schmelzpunkt: 52°C

Analyse	gef.:	ber.:
	C 39,8	C 39,45
	H 0,28	H 0,27
	P 8,09	P 8,47
Mol. Gew.	368	366

Ausbeute: 54 % der Theorie

Phenyl(pentafluorphenyl)phosphin $C_6H_5(C_6F_5)PH$

In gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen wurden 1,2 g $LiAlH_4$ mit 53,8 g $C_6H_5(C_6F_5)PCl$ zur Reaktion gebracht.

$C_6H_5(C_6F_5)PH$, farblose Flüssigkeit, Siedepunkt: 87°/0,5 mm

Analyse	gef.:		ber.:	
	C	51,62	C	52,2
	H	2,17	H	2,17
	P	11,4	P	11,2

Ausbeute: 56 % der Theorie

Bispentafluorphenylphosphorlithium $(C_6F_5)_2PLi$

Zu 150 ml Tetrahydrofuran werden 13,35 g $(C_6F_5)_2PBr$ gegeben. Sorgfältig gereinigtes und frisch geschnittenes Lithium (1,5 g) portionsweise in die Lösung eingetragen und die Mischung mehrere Stunden erwärmt. Über eine Glasfritte kann das überschüssige Lithium abfiltriert und dann das Reaktionsgut mit gasförmiger HCl behandelt werden. Von entstandenem Lithiumhalogenid wird abgetrennt und fraktioniert destilliert.

$(C_6F_5)_2PH$, Siedepunkt und IR-Spektrum identisch mit dem durch Reduktion gewonnenen Produkt.

Analyse	gef.:		ber.:	
	C	39,2	C	39,45
	P	8,0	P	8,47
	H	0,30	H	0,27

Tris(pentafluorphenyl)Phosphin $(C_6F_5)_3P$

Zu dem durch Umsetzung von Pentafluorbrombenzol (30 g) mit Magnesium (2,95 g) in Äther hergestellten Grignardreagenz wurde tropfenweise 5 g PCl_3 in 30 ml Äther bei -10 bis -20°C unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Reaktionsgut wird nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch vier bis sechs Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach saurer Hydrolyse bei 0°C ergibt die getrocknete ätherische Phase nach Abziehen des Lösungsmittels 15,3 g dunkelbraunen Feststoff, welcher aus Petroläther umkristallisiert wird. Weitere Reinigung erfolgt durch Sublimation im Vakuum bei 120°C.

$(C_6F_5)_3P$, farblose Nadeln, Schmelzpunkt: 117°C

Analyse gef.:	C	40,9	ber.:	C 40,7
	P	5,9		P 5,83

Ausbeute: 48 % der Theorie

Phenylbis(pentafluorphenyl)phosphin $C_6H_5(C_6F_5)_2P$

Zu 35,8 g Phenyldichlorphosphin in Äther wurde eine Grignardlösung aus 110 g C_6F_5Br und 10,45 g Mg langsam zugetropft. Die Mischung wird anschließend zwei Stunden unter Rückfluß erwärmt, und wie oben aufbereitet.

Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert.

$C_6H_5(C_6F_5)_2P$, farblose Kristalle, Schmelzpunkt: 69 - 70°C

Analyse gef.:	C	48,76	ber.:	C 48,9
	H	1,01		H 1,13
	F	46,0		F 43,0
Molekulargewicht		437		442

Bisphenyl(pentafluorphenyl)phosphin, $(C_6H_5)_2C_6F_5P$

35,8 g $C_6F_5PBr_2$ wurden mit einer Grignardlösung von 31,4 g Brombenzol und 4,9 g Mg in Äther nach vorstehender Angabe eingesetzt und aufgearbeitet, umkristallisiert aus Methanol.

$(C_6H_5)_2C_6F_5P$, farblose Nadeln, Schmelzpunkt: 70°C

Analyse gef.:	C	61,42	ber.:	C 61,3
	H	2,90		H 2,84
	F	31,2		F 26,9
Molekulargewicht		357		352

Äthylbis(pentafluorphenyl)phosphin $C_2H_5(C_6F_5)_2P$

In einem 250 ml Zweihalskolben werden unter Stickstoff 44,5 g $(C_6F_5)_2PBr$ in 100 ccm Äther vorgelegt. Aus einem Tropftrichter

wird das Grignardreagenz aus 10,9 g C_2H_5Br und 2,5 g Mg zugegeben und unter Erwärmen gerührt. Nach der Hydrolyse wurde fraktioniert destilliert.

$C_2H_5(C_6F_5)_2P$, farblose Flüssigkeit, Siedepunkt: 105 - 7°/0,4 mm

Analyse gef.:	C 43,07	ber.: C 42,6
	H 1,37	H 1,27

Ausbeute: 40 % der Theorie

Bisäthylpentafluorphenylphosphin $(C_2H_5)_2C_6F_5P$

35,8 g $C_6F_5PBr_2$ wurden mit 21,8 g C_2H_5Br und 4,9 g Mg umgesetzt. Isolierung wie oben durchgeführt.

$(C_2H_5)_2C_6F_5P$, farblose Flüssigkeit, Siedepunkt: 99°/14 mm

Analyse gef.:	C 47,03	ber.: C 46,8
	H 3,78	H 3,91
Molekurlargewicht	262	256

Methylbis(pentafluorphenyl)phosphin $CH_3(C_6F_5)_2P$

44,5 g $(C_6F_5)_2PBr$ mit 14,2 g CH_3J und 2,5 g Mg zur Reaktion gebracht. Isolierung wie oben angegeben.

$CH_3(C_6F_5)_2P$, farblose Flüssigkeit, Siedepunkt: 92 - 94°/0,4 mm

Analyse gef.:	C 41,23	ber.: C 41,1
	H 0,70	H 0,78

Ausbeute: 72 % der Theorie

Dimethylpentafluorphenylphosphin $(CH_3)_2C_6F_5P$

26,9 g $C_6F_5PCl_2$ werden mit einem Grignard aus 28,4 g CH_3J und 4,9 g Mg umgesetzt.

$(CH_3)_2C_6F_5P$, farblose Flüssigkeit, Siedepunkt: 47 - 48°/0,4 mm

Analyse gef.:	C 42,98	ber.: C 42,2
	H 3,3	H 2,83
	P 13,2	P 13,6

Phenylbis(pentafluorphenyl)phosphin $(C_6F_5)_2C_6H_5P$

Aus 6,4 g Lithiumbutyl und 24,7 g C_6F_5Br erhält man in Äther bei -70°C eine Lösung von C_6F_5Li.
Zu dieser Mischung wird unter Rühren und allmählichem Aufwärmen auf Raumtemperatur 4,5 g $C_6H_5PCl_2$ tropfenweise zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere zwei Stunden. Nach der Hydrolyse ergibt die getrocknete Ätherphase beim Aufarbeiten das Phosphin.

$C_6H_5(C_6F_5)_2P$, identisch mit dem aus der Grignardreaktion gewonnenen Produkt (Smp. 69 - 70°C).

Analyse gef.:	C 48,8	ber.: C 48,9
	H 1,06	H 1,13

Bisphenyl(pentafluorphenyl)phosphin $(C_6H_5)_2C_6F_5P$

Zu einer Lösung von 8,6 g LiC_6H_5 in Äther bei -50°C gibt man unter Rühren 6,8 g in Äther gelöstes $C_6F_5PCl_2$. Das Reaktionsgut wird nach vorstehendem Beispiel aufgearbeitet und das Phosphin isoliert.

$C_6F_5(C_6H_5)_2P$, identisch nach IR-Spektrum und Schmelzpunkt.

Analyse gef.:	C 61,1	ber.: C 61,3
	H 2,9	H 2,84

Tetrakis(pentafluorphenyl)biphosphin $(C_6F_5)_2PP(C_6F_5)_2$

In einem 500 ml Kolben wird 1,22 g Mg in 50 ml Äther vorgelegt. Dieser Suspension wird 44,5 g $(C_6F_5)_2PBr$ in 50 ml Benzol zugetropft. Danach werden 100 ccm Benzol zugegeben und eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Durch Zugabe von 55 ml Dioxan wird entstandenes Magnesiumbromid ausgefällt und dann filtriert. Das restliche Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

$(C_6F_5)_2PP(C_6F_5)_2$, farblos, Schmelzpunkt: 162 - 166°C

Analyse gef.:	C 40,17	ber.: C 39,5
	P 7,85	P 8,5
Mol.-Gew.	739	730

1,2-Diphenyl-1,2-Bispentafluorphenylbiphosphin

In einem 100 ml Kolben werden 3 g $C_6H_5(C_6F_5)PCl$ und 2,7 g $C_6H_5(C_6F_5)PH$ in Ligroin unter Stickstoff fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei destilliert HCl ab. Anschließend wird das Ligroin abgezogen. Der Rückstand wird mit Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_6H_5(C_6F_5)PP(C_6F_5)C_6H_5$, farblos, Schmelzpunkt: 122 - 126°C

Analyse gef.:	C 51,30	ber.: C 52,3
	H 1,87	H 1,82
	P 10,7	P 11,3

2. Reaktionen der Verbindungen

a. mit Schwefel und Alkylhalogenid

Das Phosphin $(C_6H_5)_2C_6F_5P$ (10,56 g) wurde in 75 ml Benzol gelöst und portionsweise mit Schwefel (1,3 g) versetzt. Die Mischung 12 Stunden unter Rückfluß erwärmt, Benzol abgedampft und mit $CHCl_3$ aufgenommen.
Als erste Fraktion läßt sich Schwefel gewinnen (1,2 g, Smp. 115°C) als zweiteseingesetztes Phosphin (10,4 g, Smp. 69°C).

Zu $(C_6F_5)_3P$ (5,3 g) in 50 ml Benzol werden Schwefel (0,3 g) gegeben und 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung erhält man Phosphin (5,1 g, Smp. 116°C) und Schwefel (0,3 g, Smp. 112 - 114°C). IR-Spektrum des Phosphin identisch mit der Reinsubstanz.

Unter Stickstoffatmosphäre wurde zur vierfachen Menge von CH_3J (0,04 Mol), im anderen Falle C_2H_5J (0,04 Mol) die entsprechende Menge Phosphin (0,01 Mol) zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt, anschließend das Alkylhalogenid im Vakuum abgezogen und die Phosphinmenge zurückgewogen. Es wurde keine Salzbildung beobachtet, Auswaage (ca. 0,01 Mol) und IR-Spektrum identisch mit der Reinsubstanz.

b. Oxydation

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das Phosphin wird in einem 100 ml Kolben mit einem Überschuß von $Na_2Cr_2O_7$ in 25 ml H_2O, 25 ml Eisessig und 10 ml konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden unter Rückfluß erwärmt.
Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Natriumhydrogenkarbonatlösung alkalisch gemacht und mit $CHCl_3$ extrahiert. Die Chloroform-Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.
Die farblosen Verbindungen kristallisieren in Nadeln und sind gut löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger gut in Äther.

Verbindung	Smp. [°C]	Analysen	
		gef.	ber.
$(CH_3)_2C_6F_5PO$	56 - 58	C 39,0 H 2,21	C 39,3 H 2,46
$CH_3(C_6F_5)_2PO$	131 - 133	C 39,7 H 0,52	C 39,4 H 0,76
$(C_2H_5)_2C_6F_5PO$	63	C 43,82 H 3,23	C 44,2 H 3,68
$C_2H_5(C_6F_5)_2PO$	121	C 41,19 H 1,20	C 41,0 H 1,22
$(C_6H_5)_2C_6F_5PO$	123	C 58,48 H 2,74	C 58,75 H 2,79
$C_6H_5(C_6F_5)_2PO$	103	C 47,58 H 1,08	C 47,2 H 1,09
$(C_6F_5)_3PO$	117	C 39,86	C 39,4

c. mit Halogenen

Im Bombenrohr werden die Hydride (0,05 Mol) mit Tetrachlorkohlenstoff, ca. 50 ml, vermischt. Die äquivalente Menge Chlor bzw. Brom wird im Hochvakuum in die Bombe einkondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird zwei Tage kräftig geschüttelt. Entstandene HCl kann man im Vakuum abziehen und sodann die Lösung fraktioniert destillieren. Die erhaltenen Halogenide sind in Analyse und IR-Spektren identisch mit den Reinsubstanzen.

In Benzol gelöstes Biphosphin (0,01 Mol) ergibt ebenfalls im verschlossenen Rohr mit der äquivalenten Menge Chlor (0,01 Mol) in 90 % Ausbeute die Chloride. Die erhaltenen Produkte sind identisch mit den Reinsubstanzen.

3. Ausführung von Messungen

Für die Messung der Infrarotspektren im Bereich von 4000 bis 300 cm^{-1} wurden Geräte der Firma E. Leitz, Spektrograph Nr. 072 und Nr. 220, benutzt. Die Registrierung erfolgte im NaCl, KBr und CsBr-Bereich. Festsubstanzen wurden als KBr- oder CsJ-Preßlinge vermessen, Flüssigkeiten als kapillarer Film und im KBr-Bereich mit Abstandsring präpariert.

Für die Phosphor-31-Kernresonanzspektren stand ein Gerät der Firma Trüb und Täuber, KJS 125, für die Wasserstoff-1-Kernresonanzmessung ein Varian-Spektrometer, A 56/60, zur Verfügung. Die Aufnahme der Spektren erfolgte an Flüssigkeiten im verschlossenen Rohr. Festsubstanzen wurden in Chloroform oder Benzol gelöst.
Als äußerer Standard diente wäßrige, 10 %ige Phosphorsäure, für die Protonenresonanz Tetramethylsilan als innerer Standard.

VIII. Zusammenfassung

Es wird die Darstellung neuer Pentafluorphenylverbindungen des Phosphors nach verschiedenen Methoden beschrieben.
Es gelang substituierte Phosphorhalogenide, Phosphine und Phosphinoxyde zu synthetisieren, und in einigen Eigenschaften und Reaktionen zu charakterisieren.

Alle Verbindungen wurden schwingungsspektroskopisch vermessen und ihre Banden den Grundschwingungen zugeordnet. Die Elektronegativität der Pentafluorphenylgruppe konnte bestimmt und Bindungsfragen diskutiert werden.

Die kernmagnetische Resonanzabsorption wurde ebenfalls vermessen und zur Interpretation der Struktur und Bindungsproblemen herangezogen.
Die Diskussion ergänzt in befriedigendem Maße die Aussagen der IR-spektroskopischen Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

1) L.A. Wall, R.E. Donadio, W.J. Pummer,
J. Amer. chem. Soc., 82, 4846 (1960)

2) M. Fild, O. Glemser, G. Christoph,
Angew. Chem., 76, 953 (1964)

3) E. Nield, R. Stephens, J.C. Tatlow,
J. Chem. Soc., 1959, 166

4) G. Tesi, D.D. Magnelli, W.E. McQuistion,
Abstr. of 148 th Meeting of A.C.S., Chicago, 1964
D.D. Magnelli, G. Tesi, J.U. Lowe, W.E. McQuistion,
Inorg. Chem., 5, 457 (1966)

5) I. Hollenberg,
unveröffentlicht

6) G.M. Kosolapoff,
Organophosphorus Compounds, Wiley, New York 1950

7) L. Maier,
Progr. Inorg. Chem. Vol. V, Wiley, New York 1963

8) F.W. Bennett, H.J. Emeleus, R.N. Haszeldine,
J. Chem. Soc., 1953, 1565

9) H.W. Ang, J.M. Miller,
Chem. and Ind., 1966, 944

10) P.D. Bartlett, G. Meguerian,
J. Amer. chem. Soc., 78, 3710 (1956)

11) R.G. Cavell, H.J. Emeleus,
J. Chem. Soc., 1964, Suppl.No. 1, 5896

12) H.J. Emeleus, J.M. Miller,
J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 662 (1966)

13) D. Steele, D.H. Whiffen,
Trans. Faraday Soc., 55, 369 (1959)

14) D. Steele, D.H. Whiffen,
Spectrochim. Acta, 16, 368 (1960)

15) D.A. Long, D. Steele,
Spectrochim. Acta, 19, 1947 (1963)

16) D.A. Long, D. Steele,
Spectrochim. Acta, 19, 1955 (1963)

17) I.J. Hyams, E.R. Lippincott, R.T. Bailey,
Spectrochim. Acta, 22, 695 (1966)

18) J. Goubeau, D. Langhardt,
Z. anorg. allg. Chem., 338, 163 (1965)

19) M. Halman, S.J. Pinchas,
J. Chem. Soc., 1958, 3264

20) K.A. Jensen, P.H. Nielsen,
Acta Chem. Scand., 17, 1875 (1963)

21) J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson,
J. Amer. chem. Soc., 76, 5185 (1954)

22) M. Cordey-Hayes,
J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2306 (1964)

23) E.L. Wagner,
J. Amer. chem. Soc., 85, 161 (1963)

24) H. Siebert,
Z. anorg. allg. Chem., 273, 170 (1953)

25) H. Siebert,
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag 1966

26) A. Müller, H.G. Horn, O. Glemser,
Z. Naturforschung, 20b, 1150 (1965)

27) H.S. Gutowsky, D.W. McCall,
J. Chem. Phys., 22, 162 (1954)

28) N. Muller, P.C. Lauterbur, J. Goldenson,
J. Amer. chem. Soc., 78, 3557 (1956)

29) J.R. van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery, R.C. Jones,
J. Amer. chem. Soc., 78, 5715 (1956)

30) C.F. Callis, J.R. van Wazer, J.N. Shoolery, W.A. Anderson,
J. Amer. chem. Soc., 79, 2719 (1957)

31) J.R. Parks,
J. Amer. chem. Soc., 79, 757 (1957)

32) L.C.D. Groenweghe, L. Maier, K. Moedritzer,
J. Phys. Chem., 66, 901 (1962)

33) E. Fluck,
Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1963

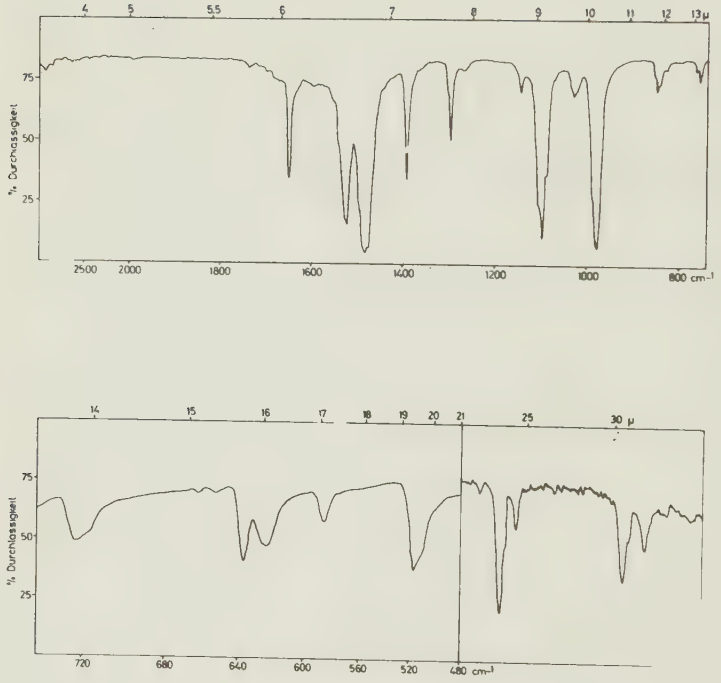
34) J.H. Letcher, J.R. van Wazer,
J. Chem. Phys., 44, 815 (1966)

35) C.A. Coulson,
Valence, Oxford Press, New York 1952

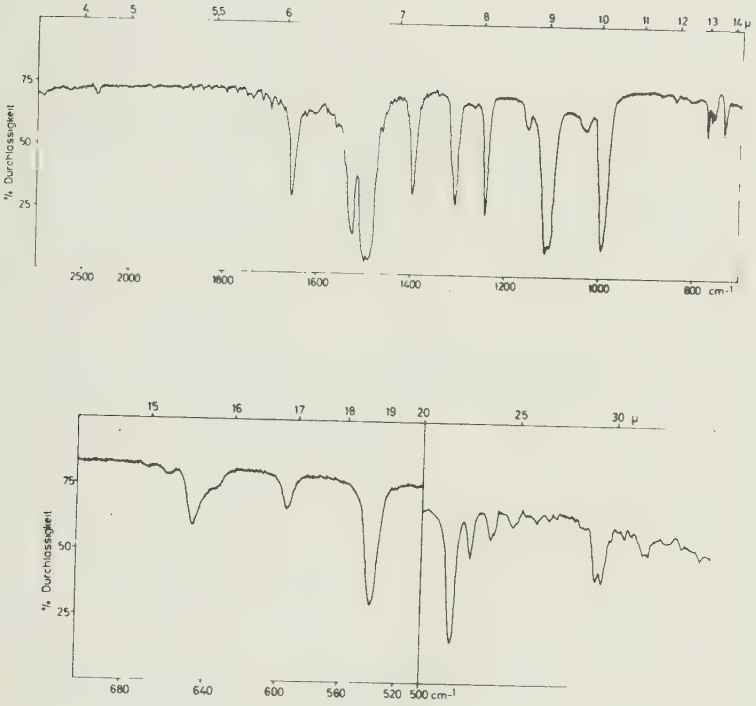
36) M.G. Hogben, R.S. Gay, W.A.G. Graham,
J. Amer. chem. Soc., 88, 3457 (1966)

37) T. Weil, B. Prigs, H. Erlenmeyer,
Helv. Chim. Acta, 35, 616 (1952)

38) E. Fluck, K. Issleib,
Chem. Ber., 98, 2674 (1965)



Tris(pentafluorphenyl)phosphin



Tris(pentafluorphenyl)phosphinoxyd

Am 12. Januar 1940 wurde ich, Manfred Fild, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Max Fild (gefallen im Jahre 1944) und seiner Ehefrau Milly, geborene Weber, in Baden-Baden geboren.

Ende 1944 erfolgte unsere Evakuierung nach Göttingen. Hier besuchte ich die Grundschule und später das Felix-Klein-Gymnasium, wo ich 1959 das Abitur bestand.

Im Sommersemester 1959 begann ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität in Göttingen.
Die Diplomvorprüfung legte ich im Sommersemester 1962 ab und beendete meine Diplomarbeit im Februar 1964 mit der mündlichen Prüfung. Seitdem befaßte ich mich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit.

Seit März 1964 bin ich mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität beauftragt.

BAMBERGER FOTODRUCK - Rudolf Rodenbusch